

CLIPPEDIMAGE= JP403153510A

PAT-NO: JP403153510A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03153510 A

TITLE: HIGH-CONDUCTIVITY CARBON AND ITS COMPOSITION

PUBN-DATE: July 1, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ONISHI, TOSHIHIRO

NOGUCHI, MASANOBU

NAKANO, TSUYOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SUMITOMO CHEM CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP01292561

APPL-DATE: November 9, 1989

INT-CL (IPC): C01B031/02;C01B031/04 ;C08G061/12 ;H01B001/04
;H01B005/14

US-CL-CURRENT: 252/502,264/29.6

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide high-quality and high-conductivity carbon capable of being applied to electric and electronic materials by baking a specified conjugated polymer consisting of a polythienylenevinylene derivative at a specified temp. in an inert atmosphere.

CONSTITUTION: The conjugated polymer (e.g. poly-2,5-thienylenevinylene) having a repeating unit shown by the formula (R<SB>1</SB> and R<SB>2</SB> are hydrogen or 1-21C hydrocarbons) is prepared. The polymer is baked at ≥400°C in an inert atmosphere (e.g. in gaseous argon) to produce

high-conductivity
carbon. The polymer can be synthesized, for example, by
polymerizing
2,5-thienylene-bis(methylenedimethylcarbonium bromide) with
alkali. The
obtained carbon is doped with a dopant (e.g. nitric acid)
to further improve
its conductivity.

COPYRIGHT: (C)1991, JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-153510

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)7月1日

C 01 B 31/02
31/04
C 08 G 61/12
H 01 B 1/04
5/14

1 0 1 Z
1 0 2
NL J
Z

6345-4G
6345-4G
8215-4J
7244-5G
2116-5G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 高導電性炭素及びその組成物

⑯ 特 願 平1-292561

⑰ 出 願 平1(1989)11月9日

⑱ 発 明 者 大 西 敏 博 茨城県つくば市北原6番 住友化学工業株式会社内
⑲ 発 明 者 野 口 公 信 茨城県つくば市北原6番 住友化学工業株式会社内
⑲ 発 明 者 中 野 強 茨城県つくば市北原6番 住友化学工業株式会社内
⑳ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
㉑ 代 理 人 弁理士 諸 石 光 潤 外1名

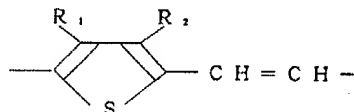
明 細 書

1. 発明の名称

高導電性炭素及びその組成物

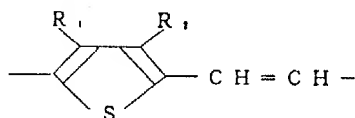
2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



(R₁、R₂:水素または炭素数1~21の炭化水素基)
で示される繰り返し単位を有する共役系高分子を
不活性雰囲気下、400℃以上の温度で焼成して得
られる高導電性炭素。

(2) 一般式



(R₁、R₂:水素または炭素数1~21の炭化水素基)
で示される繰り返し単位を有する共役系高分子を
不活性雰囲気下、400℃以上の温度で焼成して得

られる高導電性炭素とドーパントを必須成分とす
る高導電性組成物。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は高導電性炭素およびドーパントとの高
導電性組成物に関する。

<従来の技術>

近年、天然もしくは人工の高純度のグラファイトと電子受容体もしくは電子供与体(以下ドーパントと称する)との錯化合物が金属並の高い電導度を示すことが発見され、炭素系材料が高導電性材料として着目されるようになってきた。この種の高導電性炭素材料はグラファイト構造が高度に発達したものであり、ドーパントとの錯化合物の形成によりさらに高導電性を発現するものである。

一方、この観点から、高分子の熱処理により炭化、さらにグラファイト化した高導電性炭素材料を得ようとする試みがなされている。

ポリ-p-フェニレンビニレン(特開昭60-11215、特開昭61-10016号公報)、芳香族ポイミド

(特開昭60-181129号公報)を不活性雰囲気下2000℃以上で熱処理するとグラファイト化が容易に進行し、3000℃の処理で 10^4 S/cmを越える高導電材料となり、しかもドーピングによりさらに 10^5 S/cmを越える高導電性を示すことなどが知られている。

以上のようにこれまでグラファイト化することが知られている高分子は炭化水素、酸素、窒素を含有しているもののみであった。これらの元素はグラファイト化の際に焼成物から脱離するのみで、その作用にはついては知られていない。また、グラファイト化には3000℃程度の処理が必要である。
 <発明が解決しようとする課題>

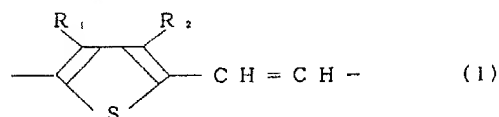
グラファイト化の触媒作用を有する硫黄を含有する高分子のグラファイト化については知られていなかった。特にポリチエニレンビニレンについては導電性高分子として知られているが、炭化、グラファイト化物についてはまったく知られていなかった。

すなわち、本発明はポリチエニレンビニレンお

よびその誘導体の炭化、グラファイト化を鋭意検討し、ポリチエニレンビニレンとその誘導体がグラファイト化することを見出し、本発明に到達した。

<課題を解決するための手段>

本発明は、一般式(1)

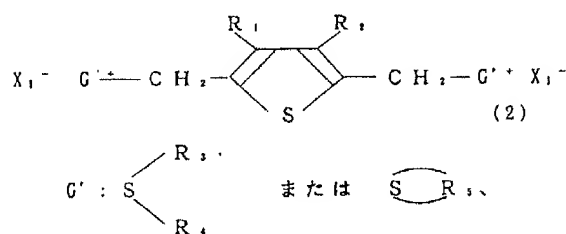


(R_1, R_2 : 水素又は炭素数1~21の炭化水素基)で示される繰返し単位を有する共役系高分子を不活性雰囲気下、400℃以上の温度で焼成して得られる高導電性炭素、さらには該高導電性炭素とドーパントを必須成分とする高導電性組成物を提供する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において使用される一般式(1)で示されるポリチエニレンビニレン誘導体の合成方法には特に限定されないが、フィルムや繊維状など有用な形態に賦形できる合成方法であるスルホニウム

塩高分子中間体かあるいはアルコキシ基高分子中間体を経由する方法が好ましい。スルホニウム塩高分子中間体を経由する方法では、一般式(2)

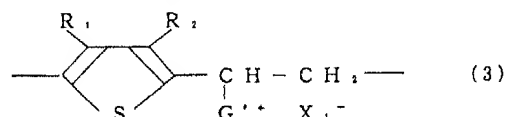


R_1, R_2 : 水素または炭素数1~20の炭化水素基、

R_3 : 炭素数4~20の二官能の炭化水素基、

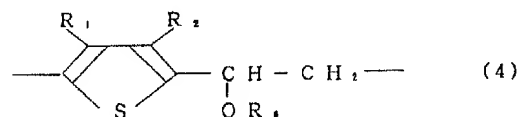
X_1^- : 対イオン、

で表わされるジスルホニウム塩モノマーをアルカリで重合して、一般式(3)



で表わされる中間体高分子が得られる。さらに、アルコキシ基高分子中間体を経由する方法では一

般式(3)で示されるスルホニウム塩高分子中間体をアルコール($R_4\text{OH}$)と反応させ、一般式(4)



で示されるアルコキシ基高分子中間体を得る。得られた高分子中間体を不活性雰囲気化で脱スルホニウム塩処理、あるいは脱アルコール処理を行なうことにより、ポリチエニレンビニレン誘導体を得ることができる。

式中、 R_1, R_2 は水素または炭素数1~20の炭化水素基で好ましくは水素または炭素数1~6のアルキル基であり、具体的には水素、メチル、エチル基等が好ましい。

R_3, R_4 は炭素数1~10の炭化水素基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、2-エチルヘキシル、フェニル、シクロヘキシル、ベンジル基等があげられるが、炭素数1~6の炭化水素基、特にメチル、エチル基が好ましい。

R₁は炭素数4～10の二官能の炭化水素基、例えばテトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン基等があげられるが、炭素数4～6の炭化水素基、特にテトラメチレン、ヘキサメチレン基が好ましい。

スルホニウム塩の対イオンX⁻は常法により任意のものを用いることができる。たとえば、ハロゲン、水酸基、4弗化ホウ素、過塩素酸、カルボン酸、スルホン酸イオン等を使用することができ、なかでも塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲンイオンが好ましい。

スルホニウム塩高分子中間体からアルコキシ基高分子中間体への変換に用いるアルコールR₂OHのR₂としては炭素数1～10の炭化水素基が例示され、好ましくは炭素数1～4の炭化水素基である。

このようにして得られた高分子中間体を後処理することによりポリチエニレンビニレン誘導体が製造できる。ここでいう高分子中間体の後処理は熱、光、紫外線、強い塩基または酸処理などの条

件を適用することにより、スルホニウム塩側鎖または求核置換基で置換された側鎖を脱離させ、共役構造とすることをいうが、特に加熱処理が好ましい。

また、高分子中間体の処理は不活性雰囲気で行うことが好ましい。ここでいう不活性雰囲気とは処理中に高分子の変質を起こさない雰囲気をいい、一般には窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスをを用いて行われるが、真空中あるいは不活性媒体中でこれを行ってもよい。

熱により高分子中間体の後処理を行う場合、余りの高温での処理は生成する共役系高分子の分解をもたらす、低温では生成反応が遅く実効的でない、通常熱処理温度は0～400℃、好ましくは100～320℃が適する。また、処理時間は処理温度とのかねあいで適宜時間を選ぶことができるが、1分～10時間が工業上実効的である。

得られたポリチエニレンビニレン誘導体を不活性雰囲気下で400℃以上で焼成すれば高導電性炭素材料となる。ポリチエニレンビニレン誘導体の

形態は粉末、シート状、フィルム状、糸状、その他成形品でもよいが、フィルム状、糸状物が好ましい。また、これら高分子成形体では配向処理、より好ましくは面配向処理の施された配向物がよく、実質的に二軸延伸処理が行われた高分子フィルムが特に好ましい。これらの高分子フィルムの厚みは特に限定されないが通常50μm以下、より好ましくは30μm以下である。

本発明において熱処理は400℃以上で行われる。好ましくは400～3500℃であり、より好ましくは400～3300℃である。グラファイト化には2000～3300℃処理が好ましい。

処理時間は特に限定されないが、熱処理温度を考慮してポリチエニレンビニレン誘導体の炭化、グラファイト化が十分達成されるように適宜選択するのが好ましく、通常は5分～10時間が例示されるが、5分から2時間が工業的には好ましい。

これらのポリチエニレンビニレン誘導体はそのまま熱処理に供することもできるが、1500℃以上の熱処理ではその前に特定の条件で予め熱処理（

以下前処理と称する）を行ってもよい。前処理はポリチエニレンビニレンを窒素、アルゴン等の不活性雰囲気または真空中、500～1500℃、より好ましくは700～1500℃の温度で行われる。

また、前処理においてはポリチエニレンビニレンを前処理の温度に昇温する際、該高分子が分解し始める温度以上、例えば約400℃以上においては1℃/分以上、好ましくは5℃/分以上の速い速度で前処理の温度にまで昇温するのが好ましく、1℃/分以下の昇温では焼成物の発泡の原因となり易い。

本発明で言う不活性雰囲気とは炭化、グラファイト化の過程で焼成物と反応しない雰囲気を言い、窒素、アルゴン、ヘリウム等のガスや真空が例示される。好ましくは1500℃以下では窒素あるいは真空中であり、1500℃以上ではアルゴンガスである。

この焼成物は電子受容体もしくは電子供与体によるドーピング処理により、電導度がさらに向上し、10³～10⁵S/cmまたはそれ以上に達する。ドーパントについては特に限定されないが、従来

グラファイトあるいはポリアセチレン、ポリピロールなどの共役系高分子において高導電性が見出されている化合物を効果的に用いることができる。

そのドーピングの方法は、公知の方法、すなわちドーパントと直接気相もしくは液相で接触させる方法、電気化学的な方法、イオンインプランテーション等を実施することができる。

具体的には電子受容体としては臭素、沃素等のハロゲン、三塩化鉄、五フッ化砒素、五フッ化アンチモン、三フッ化ホウ素、三酸化硫黄、三塩化アルミニウム、五塩化アンチモン等のルイス酸類、硝酸、硫酸、クロルスルホン酸等のプロトン酸類が、また電子受容体としてはリチウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属類、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属類、その他希土類金属(Sm, Eu, Yb)、カリウムアミド、カルシウムアミド等の金属アミド類が例示される。ドーピング量は特に制限はないが、好ましい含有量は、熱処理物の重量当り、

0.1%~150%、特に10%~100%である。

<発明の効果>

以上説明したように、本発明によれば良質な高導電性炭素材料を得ることができ、また本発明により電気、電子材料への応用が可能な種々の形状を有する高導電性炭素材料が提供される。

<実施例>

以下の実施例において更に詳細に本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。
実施例 1

2,5-チエニレンビス(メチレンジメチルスホニウムブロミド)75gをイオン交換水とメタノール混合溶媒(容量比1:1)1600mlに溶解せしめた後、1規定のNaOH 110mlとメタノール800mlとの混合溶液を-40℃~-30℃で80分かけて滴下し、滴下後-40℃~-30℃で90分間攪拌を続けた。この反応液を中和した後、素早く透析膜(セロチューブ®、分子量分画8000、ユニオンカーバイド社製)に入れ、氷冷した水-メタノール混合溶媒(1:0.2)に浸して1日間透析処理を行ったところ、

透析膜内に黄色の沈澱が生じた。この沈澱物を分離し、ジメチルアセトアミドに溶解した後、キャストし、窒素気流下で乾燥し、前駆体フィルムを得た。これを4cm×4cmに切り取り、金枠に固定し、横型管状電気炉で窒素ガスの雰囲気中、250℃で2時間熱処理した。得られたフィルムの構造は赤外吸収スペクトルより、ポリ-2,5-チエニレンビニレンであることを確認した。

得られたポリ-2,5-チエニレンビニレンフィルムを横型管状電気炉で窒素ガスの雰囲気中、10℃/分の昇温速度で950℃まで昇温し、1時間前焼成を行った。室温まで冷却後、黒鉛発熱体タンマン炉を用いて、アルゴンガス雰囲気中で室温から2900℃まで1.5時間かけて昇温し、2900℃に30分間保ち、熱処理を行った。得られた熱処理物は厚みが約9μmのフィルムであり、表面は金属光沢をしていた。このフィルムをアルゴンレーザー(波長514.5nm)を光源として日本分光R-800型ラマン分光光度計を用いてラマンスペクトルを測定した。このフィルムのラマンスペクトルには

1590cm⁻¹に黒鉛構造による散乱が強く現れていた。得られた熱処理フィルムの電気伝導率は7×10³S/cmであった。これに硝酸をドーピングすると1.1×10⁵S/cmの電導度を示した。

実施例 2

実施例1で得られた熱処理フィルムに、SO₂を常法により気相からドーピングすると1.0×10⁵S/cmの電導度を示した。

実施例 3

実施例1で得られたポリ-2,5-チエニレンビニレンフィルムを横型管状電気炉で窒素ガスの雰囲気中、10℃/分の昇温速度で730℃に上げ、その温度で10分間仮焼成した。室温まで冷却後、黒鉛発熱体タンマン炉を用いて、アルゴンガス雰囲気中で室温から55分で1050℃、80分で2200℃、90分で2800℃、20分で2900℃まで昇温、引続き2900℃で30分焼成した。得られた熱処理物は厚みが約8μmのフィルムであり、表面は金属光沢をしていた。得られた熱処理フィルムの電気伝導率は7.8×10³S/cmであった。これに硝酸をドーピングす

ると $1.1 \times 10^3 \text{ S/cm}$ の電導度を示した。

実施例 4

実施例 1 で得られたポリ-2,5-チエニレンビニレンフィルムを横型管状電気炉で窒素ガスの雰囲気中、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 910°C まで昇温、引続き 910°C で 10 分間焼成した。得られた熱処理物は厚みが約 $5 \mu\text{m}$ のフィルムであり、表面は金属光沢をしていた。得られた熱処理フィルムの電気伝導度は $4.1 \times 10^3 \text{ S/cm}$ であった。

実施例 5

実施例 1 で得られたポリ-2,5-チエニレンビニレン前駆体フィルムを横型管状電気炉で窒素ガスの雰囲気中、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度まで昇温、引続き 730°C で 10 分間仮焼成した。室温まで冷却後、黒鉛発熱体タンマン炉を用いて、アルゴンガス雰囲気中で室温から 55 分で 1050°C 、80 分で 2200°C 、90 分で 2800°C 、20 分で 2900°C まで昇温、引続き 2900°C で 30 分焼成した。得られた熱処理物は厚みが約 $120 \mu\text{m}$ のフィルムであり、表面は金属光沢をしていた。得られた熱処理フィルムの電気伝導度

は $3.1 \times 10^3 \text{ S/cm}$ であった。

